

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-067047

(43)Date of publication of application : 10.03.1998

(51)Int.Cl.

B29C 63/02
 B29C 45/14
 B29C 65/48
 B32B 27/30
 B32B 27/40
 C08J 7/04
 // B29K 33:04
 B29L 9:00

(21)Application number : 09-125102

(71)Applicant : NISSHA PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 28.04.1997

(72)Inventor : NAKAMURA YUZO

(30)Priority

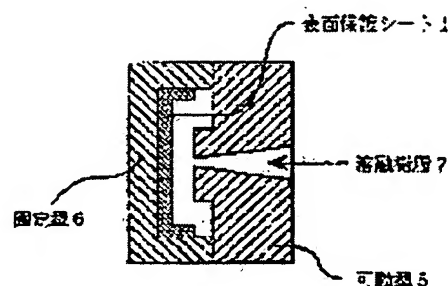
Priority number : 08130727 Priority date : 26.04.1996 Priority country : JP

(54) MANUFACTURE OF MOLDED PART SUPERIOR IN RESISTANCE TO ABRASION AND RESISTANCE TO CHEMICALS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a molded part superior in resistance to abrasion and resistance to chemicals that can provide such a molded part at low costs and which causes no crack in a curved surface of a molded part in bonding to a surface of the molded part.

SOLUTION: A surface protection sheet 1 is used which has on one side of its substrate sheet a protection layer formed from a product produced through thermo-crosslinking reaction of an active energy line hardening resin composition containing as active components a polymer whose (meta) acryl equivalent amount is 100 to 300g/eq, hydroxyl group value 20 to 500 and weight-average molecular weight 5,000 to 50,000 and a multifunctional isocyanate and an adhesive layer provided on the opposite side thereof, the surface protection sheet is held between molds 5, 6, resin 7 is injected into a cavity to fill the same, the surface protection sheet 1 is bonded to the surface of a resin molded part at the same time as the resin molded part is obtained, and thereafter an active energy line is applied.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 25.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.01.2006

BEST AVAILABLE COPY

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision 2006-02271
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's 09.02.2006
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] On one side of a base sheet, the acrylic (meta) equivalent 100 – 300 g/eq, The protective layer which consists of a heat crosslinking reaction product of the activity energy-line hardenability resin constituent which contains the polymer and polyfunctional isocyanate of hydroxyl values 20-500 and weight average molecular weight 5000-50000 as an active principle is prepared. It arranges on a mold-goods front face using the surface-protection sheet with which the glue line was prepared in the opposite side. The manufacture approach of mold goods excellent in the abrasion resistance and chemical resistance which are characterized by irradiating an activity energy line after pasting up a surface-protection sheet on a mold-goods front face by heating a base sheet, making it soften and carrying out vacuum suction from a lower part.

[Claim 2] On one side of a base sheet, the acrylic (meta) equivalent 100 – 300 g/eq, The protective layer which consists of a heat crosslinking reaction product of the activity energy-line hardenability resin constituent which contains the polymer and polyfunctional isocyanate of hydroxyl values 20-500 and weight average molecular weight 5000-50000 as an active principle is prepared. It puts in shaping metal mold using the surface-protection sheet with which the glue line was prepared in the opposite side. The manufacture approach of mold goods excellent in the abrasion resistance and chemical resistance which are made to carry out injection fullness of the resin into a cavity, and are characterized by irradiating an activity energy line after making obtaining resin mold goods and coincidence paste up a surface-protection sheet on the front face.

[Claim 3] The manufacture approach of mold goods excellent in abrasion resistance given in either claim 1 whose polymer is the resultant which carried out the addition reaction of the alpha and beta-partial saturation monocarboxylic acid to the glycidyl (meta) acrylate system polymer, or claim 2, and chemical resistance.

[Claim 4] The manufacture approach of mold goods excellent in the abrasion resistance according to claim 3 and the chemical resistance which are the copolymer with which it consists of alpha in which a glycidyl (meta) acrylate system polymer does not contain the homopolymer or the glycidyl (meta) acrylate, and the carboxyl group of glycidyl (meta) acrylate, and a beta-partial saturation monomer.

[Claim 5] The manufacture approach of mold goods excellent in the abrasion resistance according to claim 1 to 4 and the chemical resistance with which the pattern layer was prepared between the base sheet and the glue line.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]
[0001]

[The field of the technique in which invention belongs] This invention relates to the manufacture approach of mold goods excellent in the abrasion resistance and chemical resistance which mold goods excellent in abrasion resistance and chemical resistance can be obtained [chemical resistance] by low cost, and do not generate a crack in the mold-goods curved-surface section.

[0002]

[Description of the Prior Art] As an approach of conventionally forming a surface-protection sheet in a mold-goods front face, there is the insert molding method for pasting up a surface-protection sheet on the field at putting the surface-protection sheet with which the protective layer was prepared in one side of a base sheet at least, and the glue line was prepared in the opposite side at least in shaping metal mold, carrying out injection fullness of the resin into a cavity, cooling, and obtaining resin mold goods, and coincidence.

[0003] Generally as resin which constitutes the protective layer of a surface-protection sheet, thermosetting resin and activity energy-line hardenability resin are used.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when it heats at the time of surface-protection sheet production and bridge formation hardening of the thermosetting resin is carried out, using thermosetting resin as a protective layer, generally the chemical resistance on the front face of mold goods and abrasion resistance are inferior.

[0005] On the other hand, when irradiating an activity energy line and carrying out bridge formation hardening of the activity energy-line hardenability resin constituent at the time of surface-protection sheet production, using activity energy-line hardenability resin as a protective layer, chemical resistance and abrasion resistance can be improved by raising the crosslinking density of resin, but on the other hand a protective layer becomes weak and a crack occurs in the protective layer located in the mold-goods curved-surface section at the time of adhesion.

[0006] Then, the method of carrying out the first stage exposure of the activity energy line at the time of surface-protection sheet production, carrying out bridge formation hardening of the activity energy-line hardenability resin halfway as other approaches using activity energy-line hardenability resin as a protective layer, carrying out the second stage exposure of the activity energy line to a mold-goods front face, and carrying out bridge formation hardening of the activity energy-line hardenability resin completely again, after adhesion, to it is also proposed. If an activity energy-line exposure is insufficient in a first stage exposure, in order that a fluidity and adhesiveness may remain in the ink containing activity energy-line hardenability resin, the exposure of a considerable amount is needed for changing a protective layer into a tuck free-lancer's condition. It becomes easy to generate a crack in the protective layer located in the mold-goods curved-surface section on the other hand at the time of adhesion as an exposure is superfluous. Although what is necessary is just to adjust the dose of a first stage exposure in order to make it to generate and there be no above-mentioned trouble, generally a reaction rate

is size, and in order that a dark reaction may progress, control of a dose is not easy [a radical polymerization] even for after an activity energy-line exposure. Moreover, there is also disadvantage that exposure conditions tend to become unstable by degradation of the light source lamp of an activity energy line.

[0007] Moreover, when irradiating an activity energy line at the time of double-width surface-protection sheet production, large-scale irradiation equipment is needed and cost starts.

[0008] Therefore, this invention aims at offering the manufacture approach of mold goods excellent in the abrasion resistance and chemical resistance which the above troubles can be removed [chemical resistance], and mold goods excellent in abrasion resistance and chemical resistance can be obtained [chemical resistance] by low cost, and do not generate a crack in the mold-goods curved-surface section at the time of adhesion on a mold-goods front face.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the manufacture approach of mold goods excellent in the abrasion resistance of this invention, and chemical resistance On one side of a base sheet, the acrylic (meta) equivalent 100 - 300 g/eq, The protective layer which consists of a heat crosslinking reaction product of the activity energy-line hardenability resin constituent which contains the polymer and polyfunctional isocyanate of hydroxyl values 20-500 and weight average molecular weight 5000-50000 as an active principle is prepared. Have arranged on the mold-goods front face, heat a base sheet and it was made to soften using the surface-protection sheet with which the glue line was prepared in the opposite side, and after pasting up a surface-protection sheet on a mold-goods front face by carrying out vacuum suction from a lower part, it constituted so that an activity energy line might be irradiated.

[0010] Moreover, the manufacture approach of mold goods excellent in the abrasion resistance of this invention, and chemical resistance On one side of a base sheet, the acrylic (meta) equivalent 100 - 300 g/eq, The protective layer which consists of a heat crosslinking reaction product of the activity energy-line hardenability resin constituent which contains the polymer and polyfunctional isocyanate of hydroxyl values 20-500 and weight average molecular weight 5000-50000 as an active principle is prepared. Using the surface-protection sheet with which the glue line was prepared in the opposite side, it puts in shaping metal mold and injection fullness of the resin was carried out into the cavity, and after making obtaining resin mold goods and coincidence paste up a surface-protection sheet on the front face, it constituted so that an activity energy line might be irradiated.

[0011] Moreover, in the above-mentioned configuration, the polymer was constituted so that it might be the resultant which carried out the addition reaction of the alpha and beta-partial saturation monocarboxylic acid to the glycidyl (meta) acrylate system polymer.

[0012] Moreover, in the above-mentioned configuration, the glycidyl (meta) acrylate system polymer was constituted so that it might be alpha which does not contain the homopolymer or the glycidyl (meta) acrylate, and the carboxyl group of glycidyl (meta) acrylate, and the copolymer which consists of a beta-partial saturation monomer.

[0013] Furthermore, in the above-mentioned configuration, it constituted so that a pattern layer might prepare between a base sheet and a glue line.

[0014]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the manufacture approach of mold goods excellent in the abrasion resistance of this invention and chemical resistance is explained to a detail, referring to a drawing. The mimetic diagram showing one example of the production process of mold goods excellent in the abrasion resistance and chemical resistance which drawing 1 requires for this invention, and drawing 2 are the mimetic diagrams showing other examples of the production process of mold goods excellent in the abrasion resistance and chemical resistance concerning this invention. the inside of drawing, and 1 -- a surface-protection sheet and 2 -- in vacuum suction and 5, an ejector half and 6 show a cover half and, as for mold goods and 3, 7 shows [a heater and 4] melting resin, respectively.

[0015] First, the surface-protection sheet 1 used by this invention is explained.

[0016] The protective layer to which the surface-protection sheet 1 becomes one side of a base

sheet from the heat crosslinking reaction product of the activity energy-line hardenability resin constituent which contains the polymer and polyfunctional isocyanate of the acrylic (meta) equivalent of 100-300g / eq, hydroxyl values 20-500, and weight average molecular weight 5000-50000 as an active principle is prepared, and a glue line is prepared in an opposite side.

[0017] As a base sheet, resin sheets, such as acrylic resin, polycarbonate system resin, vinyl chloride system resin, urethane system resin, and polyester system resin, can be used.

[0018] A protective layer is a layer for protecting mold goods 2 and a pattern layer from a chemical or friction. Let the polymer of a protective layer be specific loadings in consideration of physical / chemical military requirement of the protective layer 2 before and behind an activity energy-line exposure. namely, the acrylic (meta) equivalent from the point of the hardenability at the time of an activity energy-line exposure -- preferably is taken for 150 - 300 g/eq 100 to 300 g/eq. (Meta) When the acrylic equivalent is larger than 300g/eq, the abrasion resistance after an activity energy-line exposure is inadequate, and obtaining is difficult for the thing of less than 100 g/eq. moreover, the hydroxyl value of a reactant point with the polyfunctional isocyanate used together to a polymer -- 20-500 -- it is preferably referred to as 100-300. When a hydroxyl value is less than 20, a reaction with polyfunctional isocyanate is inadequate and the degree of cross linking of the protective layer before an activity energy-line exposure is low. Therefore, when adhesiveness remains or solvent resistance runs short, it becomes difficult to roll round the surface-protection sheet 1, and there is disadvantage -- a clear pattern is not obtained. Moreover, obtaining is difficult for an exceeding [a hydroxyl value]-500 thing. the weight average molecular weight of a polymer -- 5000-50000 -- it is 8000-40000 preferably. Since the adhesiveness of the protective layer before an activity energy-line exposure remains [the weight average molecular weight of a polymer] less than by 5000 or solvent resistance runs short, it becomes difficult to roll round the surface-protection sheet 1 too. Moreover, in exceeding 50000, resin viscosity becomes high too much, and the spreading workability of ink falls.

[0019] As the manufacture approach of a polymer, there is especially no limitation and it can adopt a well-known approach conventionally. For example, there are alpha which contains an epoxy group in alpha which contains a hydroxyl group in the approach of introducing an acryloyl (meta) radical into some side chains of the polymer containing [1] hydroxyl group and the copolymer containing [2] carboxyl groups, the method of carrying out the condensation reaction of the beta-partial saturation monomer, and the copolymer containing [3] carboxyl groups, an approach of carrying out the addition reaction of the beta-partial saturation monomer, an approach to which alpha and beta-unsaturated carboxylic acid be made to react at [4] epoxy-group content polymer.

[0020] An approach [4] is taken for an example and the manufacture approach of the polymer used by this invention is explained more concretely. For example, the polymer used by this invention by the approach of making alpha, such as an acrylic acid, and beta-unsaturated carboxylic acid reacting to the polymer which has a glycidyl group can be obtained easily. A copolymer with alpha and beta-partial saturation monomer in which the thing desirable as a polymer which has a glycidyl group does not contain a copolymer, and the glycidyl (meta) acrylate and the carboxyl group of for example, glycidyl (meta) acrylate etc. is mentioned. As alpha which does not contain this carboxyl group, and a beta-partial saturation monomer, various kinds of acrylic ester (meta), styrene, vinyl acetate, acrylonitrile, etc. can be illustrated. If alpha and beta-partial saturation monomer containing a carboxyl group is used, bridge formation arises in copolymerization reaction time with glycidyl (meta) acrylate, and it is not desirable in order to gel, hyperviscosity-izing or.

[0021] make it any -- in case the all directions method of aforementioned [1] - [4] is adopted, it is necessary to perform suitably conditioning, such as classes of a use monomer or polymer, and these amount used, so that said numerical limited range in connection with a polymer may be satisfied This actuation is common knowledge at a person concerned.

[0022] As polyfunctional isocyanate used together with a polymer in this invention, there is no limitation according to rank and it can use well-known various kinds. For example, the prepolymer to which isophorone diisocyanate, xylylene diisocyanate, hydrogenation xylylene

diisocyanate, tolylene diisocyanate, diphenyl methane diisocyanate, 1, 6-hexane diisocyanate, the above-mentioned trimer, polyhydric alcohol, and the above-mentioned diisocyanate were made to react can be used. It is [of using polyfunctional isocyanate together with a polymer by this invention] reasonable in keeping low the adhesiveness of the protective layer before an activity energy-line exposure. That is, make the hydroxyl group contained in a polymer, and the isocyanate radical of polyfunctional isocyanate react, and a slight heat bridge formation object is made to form, and let the above-mentioned engine performance be a grant plug.

[0023] the operating rate of a polymer and polyfunctional isocyanate -- the number of hydroxyl groups in a polymer, and isocyanate -- a rate with the base -- $1 / 0.01 - 1/1$ -- being preferably set to $1 / 0.05 - 1/0.8$ is determined.

[0024] Moreover, the activity energy-line hardenability resin constituent used for a protective layer can contain the following components if needed in addition to a polymer and polyfunctional isocyanate. That is, they are a reactant dilution monomer, a solvent, a coloring agent, etc. Moreover, when using an electron ray on the occasion of an activity energy-line exposure, bridge formation hardening can be demonstrated enough, without using a photopolymerization initiator, but to use ultraviolet rays, it is necessary to add various kinds of well-known photopolymerization initiators. Moreover, the thing whose colored thing is not colored, either is sufficient as a protective layer.

[0025] The activity energy-line hardenability resin constituent used for a protective layer may be made to contain lubricant if needed. Since surface roughening of the front face of a protective layer is carried out, it is because it becomes easy to wind as a sheet and is hard coming to generate blocking. Moreover, it can rub and the resistance over ***** can be increased. As lubricant, synthetic resins, such as waxes, such as polyethylene wax, paraffin wax, a synthetic wax, and a montan wax, a silicone system, and a fluorine system, can be used, for example. Lubricant is made to contain in 1 - 6% of the weight of an amount preferably 0.5 to 15% of the weight. If the amount of lubricant is less than 0.5 % of the weight, prevention of blocking and the effectiveness of friction ***** resistance will decrease, and if it exceeds 15.% of the weight, the transparency of a protective layer will get extremely bad.

[0026] The activity energy-line hardenability resin constituent used for a protective layer contains an ethylene nature partial saturation radical, a hydroxyl group, and an isocyanate radical. If this activity energy-line hardenability resin constituent is heated, a hydroxyl group and an isocyanate radical will react and a bridge will be constructed over resin. Moreover, if this activity energy-line hardenability resin constituent is exposed to an activity energy line, an ethylene nature partial saturation radical will carry out a polymerization, and a bridge will be constructed over resin. That is, a bridge is constructed over the activity energy-line hardenability resin constituent used for a protective layer by both heat and the activity energy line.

[0027] As the formation approach of a protective layer, there are print processes, such as the coat methods, such as the gravure coat method, the roll coat method, a comma coating method, and the lip coat method, gravure, and screen printing. Generally, 0.5-30 micrometers of protective layers are preferably formed in the thickness of 1-6 micrometers. It will become cost quantity if abrasion resistance and chemical resistance are weak when protection layer thickness is less than 0.5 micrometers, and it exceeds 30 micrometers.

[0028] By heating the protective layer formed as mentioned above, a protective layer serves as a heat crosslinking reaction product of an activity energy-line hardenability resin constituent. Since this heat crosslinking reaction product is in a tuck free-lancer's condition, it becomes easy to print other layers on a protective layer, and to pile up, or to roll round a surface-protection sheet. Since a bridge is not constructed over this ethylene nature partial saturation radical contained in an activity energy-line hardenability resin constituent in the heated phase, resin has not carried out bridge formation hardening completely. If a condition paraphrase is carried out, it will be in the condition of bridge formation hardening halfway. Therefore, a protective layer can be adapted for the curved surface of mold goods, and has the flexibility of extent which does not produce a crack. The crosslinking reaction by heating is easy to control as compared with the crosslinking reaction by activity energy-line exposure. Therefore, extent over which a protective

layer is made to construct a bridge can be suitably defined according to the class of activity energy-line hardenability resin constituent to be used, the curvature of mold goods, etc.

[0029] A pattern layer is usually formed in the field and opposite side in which the protective layer of a base sheet is prepared as a printing layer. It is good to use the coloring ink which uses resin, such as polyvinyl system resin, polyamide system resin, polyester system resin, Pori acrylic resin, polyurethane system resin, polyvinyl-acetal system resin, polyester polyurethane system resin, cellulose ester system resin, and alkyd resin, as a binder, and contains the pigment or color of a suitable color as a coloring agent as the quality of the material of a printing layer. It is good to use the usual print processes, such as offset printing, gravure, and screen printing, etc. as the formation approach of a pattern layer. In order to perform multicolored printing and a gradation expression especially, offset printing and gravure are suitable. Moreover, in the case of monochrome, the coat methods, such as the gravure coat method, the roll coat method, a comma coating method, and the lip coat method, are also employable. According to a pattern to express, a pattern layer may be partially prepared, when preparing extensively. Moreover, a pattern layer may consist of combination of the thing which consists of a metal vacuum evaporation layer or a printing layer, and a metal vacuum evaporation layer.

[0030] A glue line pastes up above-mentioned each class on mold-goods 2 front face. A glue line is formed in a part to make it paste. That is, if a part to make it pasting is all-out, a glue line is formed extensively. Moreover, if a part to make it pasting is partial, a glue line is formed partially. As a glue line, the thermosensitive or pressure-sensitive resin suitable for the material of mold goods 2 is used suitably. For example, when the quality of the material of mold goods 2 is Pori acrylic resin, it is good to use Pori acrylic resin. Moreover, what is necessary is just to use these resin, affinitive Pori acrylic resin, polystyrene system resin, polyamide system resin, etc., when the quality of the materials of mold goods 2 are polyphenylene oxide polystyrene system resin, polycarbonate system resin, styrene copolymer system resin, and polystyrene system blend resin. Furthermore, when the quality of the material of mold goods 2 is polypropylene resin, chlorination polyolefin resin, chlorination ethylene-vinylacetate copolymer resin, cyclized rubber, and cumarone indene resin are usable. As the formation approach of a glue line, there are print processes, such as the coat methods, such as the gravure coat method, the roll coat method, and a comma coating method, gravure, and screen printing. In addition, when a base sheet and a pattern layer have an adhesive property enough to mold goods 2, it is not necessary to prepare a glue line.

[0031] in addition, the voice which described above the configuration of the surface-protection sheet 1 -- a pattern layer can be omitted, when it is not limited like and uses the aiming only at surface-protection processing surface-protection sheet 1 taking advantage of the base design and transparency of mold goods 2.

[0032] Moreover, a support layer may be prepared between each class. A support layer can raise the adhesion between each class, or it is a resin layer for protecting mold goods 2 and a pattern layer from a chemical, for example, thermoplastics, such as thermosetting resin, such as 2 liquid hardenability urethane resin, a melamine system, and an epoxy system, and vinyl chloride copolymer resin, can be used for it. As the formation approach of a support layer, there are print processes, such as the coat methods, such as the gravure coat method, the roll coat method, and a comma coating method, gravure, and screen printing.

[0033] Next, how to give abrasion resistance and chemical resistance to resin mold-goods 2 front face using the above mentioned surface-protection sheet 1 is explained (refer to drawing 1). First, a glue line side is turned down and a surface-protection sheet is arranged on mold-goods 2 front face. Next, after heating a base sheet at a heater 3 etc. and making it soften, it takes vacuum suction 4 [lower part]. By carrying out like this, a glue line pastes mold-goods 2 front face. Finally, bridge formation hardening of the protective layer is completely carried out by irradiating an activity energy line. in addition, it takes vacuum suction 4 [lower part] -- you may both pressurize from the upper part. A fluid etc. performs pressurization to the surface-protection sheet 1 through a direct or flexibility sheet.

[0034] As an activity energy line, an electron ray, ultraviolet rays, a gamma ray, etc. can be mentioned. Exposure conditions are defined according to an activity energy-line hardenability

resin constituent.

[0035] As mold goods 2, although the quality of the material is not limited, the resin mold goods 2, woodwork products, or these compound products can be mentioned especially. Transparency and translucent and opaque any are sufficient as these. Moreover, mold goods 2 do not need to be colored even if colored. As resin, general-purpose resin, such as polystyrene system resin, polyolefine system resin, ABS plastics, an AS resin, and AN resin, can be mentioned. Moreover, polyphenylene oxide polystyrene system resin, polycarbonate system resin, Polyacetal system resin, acrylic resin, polycarbonate denaturation polyphenylene ether resin, Polyethylene terephthalate resin, polybutyrene terephthalate resin, General-purpose engineering plastics and polysulfone resin, such as ultra-high-molecular-weight-polyethylene resin, Super engineering plastics, such as polyphenylene sulfide system resin, polyphenylene oxide system resin, polyacrylate resin, polyetherimide resin, polyimide resin, liquid crystal polyester resin, and poly allyl compound system heatproof resin, can also be used. Furthermore, the compound resin which added reinforcing materials, such as a glass fiber and an inorganic filler, can also be used.

[0036] Next, how to give abrasion resistance and chemical resistance to resin mold-goods 2 front face using the insert molding method by injection molding is explained using the above mentioned surface-protection sheet 1 (refer to drawing 2). First, in the molding die which consists of an ejector half 5 and a cover half 6, the surface-protection sheet 1 is sent in so that a protective layer may touch a cover half 6. Under the present circumstances, you may also send in one surface-protection sheet 1 of a sheet at a time, and may also send in intermittently the need part of the long surface-protection sheet 1. When using the long surface-protection sheet 1, it is good to use the feed gear which has a positioning device and to make it in agreement [the aim of the pattern layer of the surface-protection sheet 1 and a molding die]. Moreover, if the surface-protection sheet 1 is fixed by the ejector half 5 and the cover half 6 after a sensor detects the location of the surface-protection sheet 1 in case the surface-protection sheet 1 is sent in intermittently, since the surface-protection sheet 1 can be fixed in the always same location and a location gap of a pattern layer does not arise, it is convenient. After closing a molding die, injection fullness of the melting resin 7 is carried out into metal mold from the gate established in the ejector half 5, and forming mold goods 2 and coincidence are made to paste up the surface-protection sheet 1 on the field. After cooling the resin mold goods 2, a molding die is opened and the resin mold goods 2 are taken out. Finally, bridge formation hardening of the protective layer is completely carried out by irradiating an activity energy line.

[0037]

[Example] Although the following examples and examples of a comparison are given and this invention is explained still more concretely, this invention is not limited to these examples. In addition, the section and % are [the following and] weight criteria.

[0038] An acrylic resin film with a thickness of 125 micrometers is used as an example 1 base sheet. Carry out in acrylic ink as a pattern layer, and sequential printing formation of the acrylic resin is carried out with gravure as a glue line at one side of a base sheet. It is following varnish A200 section (solid content 100 section), 1, and 6-hexane diisocyanate trimer (it trade-name-coronate-HX(s)) to an opposite side. Printing formation of the protective layer which blended the 5 by Japan polyurethane industrial incorporated company section and the photopolymerization initiator (trade name IRUGAKYUA 184, Ciba-Geigy make) 5 section was carried out with gravure. Protection layer thickness could be 5 micrometers. By heating for 30 seconds at 80 degrees C, bridge formation hardening of the protective layer was carried out halfway, and the surface-protection sheet was obtained.

[0039] In addition, Varnish A is the following, and was made and obtained. First, after teaching the glycidyl methacrylate (henceforth GMA) 175 section, methyl methacrylate (henceforth MMA) 75 section, lauryl mercaptan 1.3 section, butyl-acetate 1000 section and 2, and 2'-azobisisobutyronitril (henceforth azobisobutyronitril) 7.5 section to the reactor equipped with churning equipment, a cooling pipe, a dropping funnel, and nitrogen installation tubing, the temperature up was carried out until it applied to the bottom of a nitrogen air current for about 1 hour and whenever [system internal temperature] became about 90 degrees C, and it was kept warm for 1 hour. Subsequently, from the dropping funnel which taught the mixed liquor which

consists of the GMA525 section, the MMA225 section, the lauryl mercaptan 3.7 section, and the azobisisobutyronitrile 22.5 section beforehand, about 2 hours was required, mixed liquor was dropped in the system, the azobisisobutyronitrile 10 section was taught to the bottom of a nitrogen air current after keeping it warm to this temperature for 3 hours, and it was kept warm for 1 hour. Then, the temperature up was carried out to 120 degrees C, and it was kept warm for 2 hours. Nitrogen installation tubing was again attached to air installation tubing after cooling to 60 degrees C, and after teaching the acrylic-acid (henceforth AA) 355 section, the METOKINON 2.0 section, and the triphenylphosphine 5.4 section and mixing, the temperature up was carried out to 110 degrees C under air bubbling. At this temperature, the METOKINON 1.4 section was taught after 8-hour incubation, and it cooled, ethyl acetate was added so that a nonvolatile matter might become 50%, and Varnish A was obtained. The polymers contained in Varnish A were acrylic equivalent 270 g/eq, a hydroxyl value 204, and weight average molecular weight 18000 (based on the styrene conversion by GPC).

[0040] Ultraviolet rays were irradiated after pasting up on the surface of mold goods using an insert molding method using this surface-protection sheet. In addition, the process condition was made into the resin temperature of 220 degrees C, the die temperature of 55 degrees C, and the resin pressure of about 300kg/cm². Mold goods used the quality of the material as acrylic resin, 95mm long and 65mm wide, started and fabricated it 4.5mm and R2.5mm [of the corner section] in the shape of a tray. Exposure conditions were made into 120 w/cm, six LGTs, lamp height of 10cm, and belt speed 15 m/min.

[0041] An acrylic resin film with a thickness of 125 micrometers is used as an example 2 base sheet. Carry out in acrylic ink as a pattern layer, and sequential printing formation of the acrylic resin is carried out with gravure as a glue line at one side of a base sheet. It is following varnish A200 section (solid content 100 section), 1, and 6-hexane diisocyanate trimer (it trade-name= coronate-HX(s)) to an opposite side. The protective layer which blended the 10 by Japan polyurethane industrial incorporated company section and the photopolymerization initiator (trade name IRUGAKYUA 184, Ciba-Geigy make) 5 section was formed by the lip coat method. Protection layer thickness could be 5 micrometers. By heating for 30 seconds at 80 degrees C, bridge formation hardening of the protective layer was carried out halfway, and the surface-protection sheet was obtained.

[0042] Ultraviolet rays were irradiated after pasting up on the surface of mold goods like an example 1 using an insert molding method using this surface-protection sheet. Exposure conditions were made into 120 w/cm, two LGTs, lamp height of 10cm, and belt speed 2.5 m/min.

[0043] It replaced with the varnish A of example 3 example 1, and outside which used Varnish B was carried out like the example 1. Varnish B changed the amount of the monomer used in the GMA250 section and post-preparation into the GMA750 section for the amount of the monomer used which teaches the first stage and comes out, and changed the amount of AA used to the 507 sections. The polymers contained in Varnish B were acrylic equivalent 214 g/eq, a hydroxyl value 262, and weight average molecular weight 20000.

[0044] After forming with gravure the protective layer which blended example of comparison A1 silicon system resin ("TPR6701" by Toshiba Silicone, Inc.), outside of having carried out bridge formation hardening of the protective layer completely with heating at the time of surface-protection sheet production and not irradiating ultraviolet rays after insert molding was carried out like the example 1.

[0045] After forming with gravure the protective layer which blended the urethane acrylate which has an example of comparison A duplex affinity double bond, the reactant diluent, and the photopolymerization initiator, outside of having carried out bridge formation hardening of the protective layer completely by UV irradiation at the time of surface-protection sheet production and not irradiating ultraviolet rays after insert molding was carried out like the example 1. The exposure conditions at the time of surface-protection sheet production were made into 120 w/cm, two LGTs, lamp height of 5cm, and belt speed 20 m/min.

[0046] Outside which the first stage exposure of the ultraviolet rays is carried out at the time of surface-protection sheet production, and bridge formation hardening of the activity energy-line hardenability resin is halfway carried out after forming with gravure the protective layer which

blended the urethane acrylate which has an example A3 polymerization nature double bond of a comparison, thermoplastic acrylic resin, and a photopolymerization initiator, and the second stage exposure of the ultraviolet rays is carried out [outside], and carries out bridge formation hardening of the activity energy-line hardenability resin completely again after insert molding was carried out like the example 1. The exposure conditions at the time of surface-protection sheet production were made into 120 w/cm, one LGT, lamp height of 10cm, and belt speed 50 m/min. [0047] It replaced with Varnish A and Varnish B of an example of comparison B example, and outside which used Varnish C was carried out like the example 1. Varnish C changed the amount of the monomer used in the GMA125 section, the MMA125 section, and post-preparation into the GMA375 section and the MMA375 section for the amount of the monomer used which teaches the first stage and comes out, and changed the amount of AA used to the 254 sections. The polymers contained in Varnish C were acrylic equivalent 355 g/eq, a hydroxyl value 158, and weight average molecular weight 17000.

[0048] The performance evaluation of the existence of a crack, chemical resistance, and abrasion resistance was performed, respectively about the above-mentioned examples 1-3 and example A of comparison 1-3, and the example B of a comparison (Table 1). the existence of a crack -- the condition of a mold-goods curved surface -- observing -- a visual judgment -- O generating nothing and ** -- a little -- generating and x -- either of the generating estimated considerably. chemical resistance sinks a methanol into gauze -- making -- the condition of the front face after 50 round-trip ***** -- observing -- a visual judgment -- O -- completely -- generating nothing and O -- almost -- generating nothing and ** -- a little -- generating and x -- either of the generating estimated considerably. abrasion resistance -- #000 steel wool of 1cm angle -- a load (100g, 300g) -- applying -- the movable distance of 2cm, and 2 round trips / second -- it is -- the front face after 200 round trips -- getting damaged -- extent -- observing -- a visual judgment -- O -- very -- fitness, O fitness, and ** -- either of a defect and poor x estimated a little.

[0049]

[Table 1]

	クラック	耐薬品性	耐磨耗性	
			100g	300g
実施例 1	○	◎	◎	○
実施例 2	○	◎	◎	○
実施例 3	○	◎	◎	◎
比較例 A 1	△	△	△	×
比較例 A 2	×	○	○	○
比較例 A 3	○	△	△	×
比較例 B	○	○	×	×

[0050] The following thing is clear from the evaluation result of Table 1. The examples 1-3 which have the protective layer which turns into the outermost layer from the heat crosslinking

reaction product of the activity energy-line hardenability resin constituent which contains the polymer and polyfunctional isocyanate of the acrylic equivalent of 100-300g / eq, hydroxyl values 20-500, and weight average molecular weight 5000-50000 as an active principle are excellent in abrasion resistance and chemical resistance, and the crack has not generated them in the mold-goods curved-surface section. On the other hand, even if the result with which should be satisfied of a crack, abrasion resistance, and chemical-resistant all was not obtained but the example A2 of a comparison was excellent in abrasion resistance and chemical resistance, the crack generated many examples A1 of a comparison, and example A3 of a comparison was what is inferior with abrasion resistance and chemical resistance, although a crack did not occur. Moreover, since the acrylic equivalent of the polymer which contains the example B of a comparison which has the protective layer which consists of a heat crosslinking reaction product of an activity energy-line hardenability resin constituent as well as examples 1-3 in an activity energy-line hardenability resin constituent has exceeded the specific range, abrasion resistance is inferior.

[0051]

[Effect of the Invention] The manufacture approach of mold goods excellent in the abrasion resistance of this invention, and chemical resistance The protective layer of the surface-protection sheet to be used The acrylic (meta) equivalent 100 - 300 g/eq. It consists of a heat crosslinking reaction product of the activity energy-line hardenability resin constituent which contains the polymer and polyfunctional isocyanate of hydroxyl values 20-500 and weight average molecular weight 5000-50000 as an active principle. Since bridge formation hardening of this protective layer formed on the surface of mold goods is carried out by activity energy-line exposure, mold goods excellent in abrasion resistance and chemical resistance can be obtained, and a crack is not generated in the mold-goods curved-surface section. Moreover, in order to carry out bridge formation hardening of the protective layer halfway with heating at the time of surface-protection sheet production, on the occasion of an activity energy-line exposure, huge activity energy-line irradiation equipment is unnecessary, and it ends with low cost.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the mimetic diagram showing one example of the production process of mold goods excellent in the abrasion resistance and chemical resistance concerning this invention.

[Drawing 2] It is the mimetic diagram showing other examples of the production process of mold goods excellent in the abrasion resistance and chemical resistance concerning this invention.

[Description of Notations]

1 Surface-Protection Sheet

2 Mold Goods

3 Heater

4 Vacuum Suction

5 Ejector Half

6 Cover Half

7 Melting Resin

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-67047

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月10日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 63/02			B 2 9 C 63/02	
45/14			45/14	
65/48			65/48	
B 3 2 B 27/30			B 3 2 B 27/30	A
27/40			27/40	
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平9-125102

(22) 出願日 平成9年(1997) 4月28日

(31) 優先権主張番号 特願平8-130727

(32) 優先日 平8(1996) 4月26日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000231361

日本写真印刷株式会社

京都府京都市中京区壬生花井町3番地

(72) 発明者 中村 祐三

京都府京都市中京区壬生花井町3番地 日

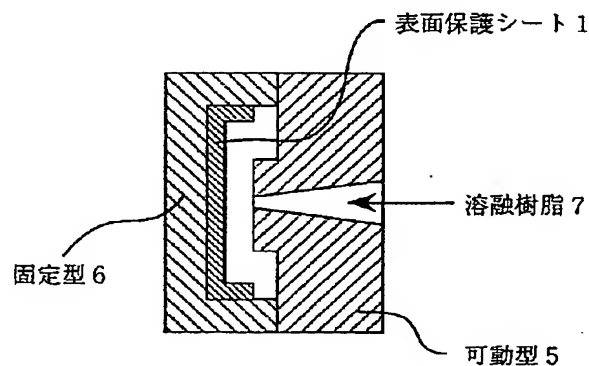
本写真印刷株式会社内

(54) 【発明の名称】 耐摩耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 耐摩耗性および耐薬品性に優れた成形品を低コストで得ることができ、かつ成形品表面への接着時に成形品曲面部においてクラックを発生させない耐摩耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造方法を提供する。

【構成】 基体シートの片面に(メタ)アクリル当量100~300g/e q、水酸基価20~500、重量平均分子量5000~50000のポリマーと多官能イソシアネートとを有効成分として含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱架橋反応生成物からなる保護層が設けられ、反対面に接着層が設けられた表面保護シート1を用い、成形金型5、6内に挟み込み、キャビティ内に樹脂7を射出充填させ、樹脂成形品を得ると同時にその表面に表面保護シート1を接着させた後、活性エネルギー線を照射する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体シートの片面に(メタ)アクリル当量100~300g/e q、水酸基価20~500、重量平均分子量5000~50000のポリマーと多官能イソシアネートとを有効成分として含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱架橋反応生成物からなる保護層が設けられ、反対面に接着層が設けられた表面保護シートを用い、成形品表面に配置し、基体シートを加熱して軟化させ、下方より真空吸引することにより成形品表面に表面保護シートを接着させた後、活性エネルギー線を照射することを特徴とする耐磨耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造方法。

【請求項2】 基体シートの片面に(メタ)アクリル当量100~300g/e q、水酸基価20~500、重量平均分子量5000~50000のポリマーと多官能イソシアネートとを有効成分として含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱架橋反応生成物からなる保護層が設けられ、反対面に接着層が設けられた表面保護シートを用い、成形品型内に挟み込み、キャビティ内に樹脂を射出充填させ、樹脂成形品を得ると同時にその表面に表面保護シートを接着させた後、活性エネルギー線を照射することを特徴とする耐磨耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造方法。

【請求項3】 ポリマーが、グリシジル(メタ)アクリレート系重合体に α 、 β -不飽和モノカルボン酸を付加反応させた反応生成物である請求項1または請求項2のいずれかに記載の耐磨耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造方法。

【請求項4】 グリシジル(メタ)アクリレート系重合体が、グリシジル(メタ)アクリレートの単独重合体、またはグリシジル(メタ)アクリレートとカルボキシル基を含有しない α 、 β -不飽和単量体からなる共重合体である請求項3記載の耐磨耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造方法。

【請求項5】 基体シートと接着層との間に絵柄層が設けられた請求項1~4のいずれかに記載の耐磨耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術の分野】本発明は、耐磨耗性および耐薬品性に優れた成形品を低コストで得ることができ、かつ成形品曲面においてクラックを発生させない耐磨耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、成形品表面に表面保護シートを形成する方法としては、基体シートの片面に少なくとも保護層が設けられ、反対面に少なくとも接着層が設けられた表面保護シートを成形金型内に挟み込み、キャビティ内に樹脂を射出充填させ、冷却して樹脂成形品を得

るのと同時にその面に表面保護シートを接着させるインサート成形法がある。

【0003】表面保護シートの保護層を構成する樹脂としては、一般に、熱硬化性樹脂、活性エネルギー線硬化性樹脂が使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、保護層として熱硬化性樹脂を用い、表面保護シート作製時に加熱して熱硬化性樹脂を架橋硬化させた場合には、成形品表面の耐薬品性、耐磨耗性が一般的に劣る。

【0005】一方、保護層として活性エネルギー線硬化性樹脂を用い、表面保護シート作製時に活性エネルギー線を照射して活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を架橋硬化させる場合には、樹脂の架橋密度を高めることにより耐薬品性、耐磨耗性を改良できるが、その反面、保護層が脆くなり、接着時に成形品曲面部に位置する保護層にクラックが発生する。

【0006】そこで、保護層として活性エネルギー線硬化性樹脂を用いる他の方法として、表面保護シート作製時に活性エネルギー線を第一段照射して活性エネルギー線硬化性樹脂を半ば架橋硬化させ、成形品表面へ接着後に再度、活性エネルギー線を第二段照射して活性エネルギー線硬化性樹脂を完全に架橋硬化させる方法も提案されている。第一段照射において活性エネルギー線照射が足りないと、活性エネルギー線硬化性樹脂を含むインキに流動性や粘着性が残るため、保護層をタックフリーの状態にするには相当量の照射が必要となる。一方、照射量が過剰であると、接着時に成形品曲面部に位置する保護層にクラックが発生しやすくなる。上記問題点が発生しないようにするには、第一段照射の照射量を調節すればよいが、ラジカル重合は、一般に反応速度が大であり、活性エネルギー線照射後も暗反応が進むため、照射量の抑制が容易でない。また、活性エネルギー線の光源ランプの劣化により照射条件が不安定になり易いという不利もある。

【0007】また、広幅の表面保護シート作製時に活性エネルギー線を照射する場合、大掛かりな照射装置を必要とし、コストがかかる。

【0008】したがって、本発明は、以上のような問題点を取り除き、耐磨耗性および耐薬品性に優れた成形品を低コストで得ることができ、かつ成形品表面への接着時に成形品曲面においてクラックを発生させない耐磨耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造方法を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の耐磨耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造方法は、基体シートの片面に(メタ)アクリル当量100~300g/e q、水酸基価20~500、重量平均分子量5000~50000のポリマーと多官能イソシアネートとを有効

成分として含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱架橋反応生成物からなる保護層が設けられ、反対面に接着層が設けられた表面保護シートを用い、成形品表面に配置し、基体シートを加熱して軟化させ、下方より真空吸引することにより成形品表面に表面保護シートを接着させた後、活性エネルギー線を照射するように構成した。

【0010】また、本発明の耐摩耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造方法は、基体シートの片面に（メタ）アクリル当量100～300g/e q、水酸基価20～500、重量平均分子量5000～50000のポリマーと多官能イソシアネートとを有効成分として含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱架橋反応生成物からなる保護層が設けられ、反対面に接着層が設けられた表面保護シートを用い、成形金型内に挟み込み、キャビティ内に樹脂を射出充満させ、樹脂成形品を得ると同時にその表面に表面保護シートを接着させた後、活性エネルギー線を照射するように構成した。

【0011】また、上記構成において、ポリマーを、グリシジル（メタ）アクリレート系重合体に α 、 β -不飽和モノカルボン酸を付加反応させた反応生成物であるように構成した。

【0012】また、上記構成において、グリシジル（メタ）アクリレート系重合体を、グリシジル（メタ）アクリレートの単独重合体、またはグリシジル（メタ）アクリレートとカルボキシル基を含有しない α 、 β -不飽和単量体からなる共重合体であるように構成した。

【0013】さらに、上記構成において、基体シートと接着層との間に絵柄層が設けられるように構成した。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明の耐摩耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造方法について詳細に説明する。図1は本発明に係る耐摩耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造工程の一実施例を示す模式図、図2は本発明に係る耐摩耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造工程の他の実施例を示す模式図である。図中、1は表面保護シート、2は成形品、3はヒーター、4は真空吸引、5は可動型、6は固定型、7は溶融樹脂をそれぞれ示す。

【0015】まず、本発明で使用する表面保護シート1について説明する。

【0016】表面保護シート1は、基体シートの片面に（メタ）アクリル当量100～300g/e q、水酸基価20～500、重量平均分子量5000～50000のポリマーと多官能イソシアネートとを有効成分として含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱架橋反応生成物からなる保護層が設けられ、反対面に接着層が設けられたものである。

【0017】基体シートとしては、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ウレタン系

樹脂、ポリエステル系樹脂などの樹脂シートを使用することができる。

【0018】保護層は、薬品や摩擦から成形品2や絵柄層を保護するための層である。保護層のポリマーは、活性エネルギー線照射前後の保護層2の物理的・化学的要求性能を考慮して、特定の配合量とされる。すなわち、活性エネルギー線照射時の硬化性の点から、（メタ）アクリル当量100～300g/e q、好ましくは150～300g/e qとされる。（メタ）アクリル当量が300g/e qよりも大きい場合は、活性エネルギー線照射後の耐摩耗性が不十分であり、また100g/e q未満のものは得ることが難しい。また、併用する多官能イソシアネートとの反応性の点から、ポリマーの水酸基価は20～500、好ましくは100～300とされる。水酸基価が20未満の場合には、多官能イソシアネートとの反応が不十分であり、活性エネルギー線照射前の保護層の架橋度が低い。そのため粘着性が残存したり、耐溶剤性が不足したりすることにより、表面保護シート1を巻き取ることが難しくなり、鮮明な絵柄が得られないなどの不利がある。また、水酸基価が500を越えるものは得ることが難しい。ポリマーの重量平均分子量は、5000～50000、好ましくは8000～40000である。ポリマーの重量平均分子量が5000未満では活性エネルギー線照射前の保護層の粘着性が残存したり、耐溶剤性が不足するため、やはり表面保護シート1を巻き取ることが難しくなる。また、50000を越える場合には樹脂粘度が高くなり過ぎ、インキの塗布作業性が低下する。

【0019】ポリマーの製造方法としては、特に限定はなく、従来公知の方法を採用できる。例えば、[1]水酸基を含有する重合体の側鎖の一部に（メタ）アクリロイル基を導入する方法、[2]カルボキシル基を含有する共重合体に水酸基を含有する α 、 β -不飽和単量体を縮合反応させる方法、[3]カルボキシル基を含有する共重合体にエポキシ基を含有する α 、 β -不飽和単量体を付加反応させる方法、[4]エポキシ基含有重合体に α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させる方法などがある。

【0020】方法[4]を例にとり、本発明で用いるポリマーの製造方法をより具体的に説明する。例えば、グリシジル基を有するポリマーにアクリル酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させる方法により本発明で用いるポリマーを容易に得ることができる。グリシジル基を有するポリマーとして好ましいのは、例えば、グリシジル（メタ）アクリレートの共重合体、およびグリシジル（メタ）アクリレートとカルボキシル基を含有しない α 、 β -不飽和単量体との共重合体等が挙げられる。このカルボキシル基を含有しない α 、 β -不飽和単量体としては、各種の（メタ）アクリル酸エステル、スチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリルなどが例示できる。カルボキシル基を含有する α 、 β -不飽和単量体を用い

ると、グリシジル（メタ）アクリレートとの共重合反応時に架橋が生じ、高粘度化やゲル化するため、好ましくない。

【0021】いずれにしろ、前記[1]～[4]の各方法を採用する際、ポリマーに関わる前記数値限定範囲を満足するよう、適宜に使用単量体や重合体の種類、これらの使用量などの条件設定を適宜行う必要がある。かかる操作は当事者に周知である。

【0022】本発明においてポリマーと併用する多官能イソシアネートとしては、格別の限定はなく、公知各種を使用できる。たとえば、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニールメタンジイソシアネート、1,6-ヘキサレンジイソシアネート、上記の3量体、多価アルコールと上記ジイソシアネートを反応させたプレポリマーなどを用いることができる。本発明で、多官能イソシアネートをポリマーと併用する理由は、活性エネルギー線照射前の保護層の粘着性を低く保つことにある。すなわち、ポリマーに含有される水酸基と、多官能イソシアネートのイソシアネート基とを反応させ、軽度の熱架橋物を形成させて、上記性能を付与せんとするものである。

【0023】ポリマーと多官能イソシアネートの使用割合は、ポリマー中の水酸基数とイソシアネート基数との割合が $1/0.01 \sim 1/1$ 、好ましくは $1/0.05 \sim 1/0.8$ となるように決定される。

【0024】また、保護層に用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、ポリマーおよび多官能イソシアネート以外に、必要に応じて以下のような成分を含有することができる。すなわち、反応性希釈モノマー、溶剤、着色剤などである。また、活性エネルギー線照射に際して電子線を用いる場合には、光重合開始剤を用いることなく充分架橋硬化を発揮することができるが、紫外線を用いる場合には、公知各種の光重合開始剤を添加する必要がある。また、保護層は、着色したものでも、未着色のものでもよい。

【0025】保護層に用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物には、必要に応じて滑剤を含有させてもよい。保護層の表面が粗面化されるので、シートとして巻きやすくなり、ブロッキングが生じ難くなるためである。また、擦れや引っ掻きに対する抵抗性を増すことができる。滑剤としては、例えば、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス、合成ワックス、モンタンワックス等のワックス類、シリコン系、フッ素系等の合成樹脂類を用いる。滑剤は、0.5～15重量%、好ましくは1～6重量%の量で含有させる。滑剤の量が0.5重量%を下回るとブロッキングの防止や摩擦引っ掻き抵抗の効果が少なくなり、15重量%を上回ると保護層の透明性が極端に悪くなる。

【0026】保護層に用いる活性エネルギー線硬化性樹

脂組成物は、エチレン性不飽和基と水酸基とイソシアネート基とを含む。この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を加熱すると水酸基とイソシアネート基とが反応し、樹脂が架橋される。また、この活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を活性エネルギー線に露出するとエチレン性不飽和基が重合し、樹脂が架橋される。つまり、保護層に用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、熱および活性エネルギー線の両方により架橋される。

【0027】保護層の形成方法としては、グラビアコート法、ロールコート法、コンマコート法、リップコート法などのコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法などの印刷法がある。一般に、保護層は0.5～30 μm 、好ましくは1～6 μm の厚さに形成する。保護層の厚さが0.5 μm を下回ると耐摩耗性、耐薬品性が弱く、30 μm を上回るとコスト高となる。

【0028】以上のようにして形成された保護層を加熱することにより、保護層は活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱架橋反応生成物となる。この熱架橋反応生成物はタックフリーの状態にあるため、保護層上に他の層を塗り重ねたり表面保護シートを巻き取ったりすることが容易になる。この加熱しただけの段階では、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に含まれるエチレン性不飽和基は架橋されていないので、樹脂は完全に架橋硬化していない。状態換言すれば半ば架橋硬化の状態となる。したがって、保護層は成形品の曲面に適応でき、クラックを生じない程度の可撓性を有する。加熱による架橋反応は、活性エネルギー線照射による架橋反応に比して制御が容易である。したがって、保護層を架橋させる程度は、用いる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の種類、及び成形品の曲率等に応じて適宜定めうる。

【0029】絵柄層は、基体シートの保護層が設けられる面と反対面に、通常は印刷層として形成する。印刷層の材質としては、ポリビニル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリエステルウレタン系樹脂、セルロースエステル系樹脂、アルキド樹脂などの樹脂をバインダーとし、適切な色の顔料または染料を着色剤として含有する着色インキを用いるとよい。絵柄層の形成方法としては、オフセット印刷法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法などの通常の印刷法などを用いるとよい。特に、多色刷りや階調表現を行うには、オフセット印刷法やグラビア印刷法が適している。また、単色の場合には、グラビアコート法、ロールコート法、コンマコート法、リップコート法などのコート法を採用することもできる。絵柄層は、表現したい絵柄に応じて、全面的に設ける場合や部分的に設ける場合もある。また、絵柄層は、金属蒸着層からなるもの、あるいは印刷層と金属蒸着層との組み合わせからなるものでもよい。

【0030】接着層は、成形品2表面上記の各層を接

着するものである。接着層は、接着させたい部分に形成する。すなわち、接着させたい部分が全面的なら、接着層を全面的に形成する。また、接着させたい部分が部分的なら、接着層を部分的に形成する。接着層としては、成形品2の素材に適した感熱性あるいは感圧性の樹脂を適宜使用する。たとえば、成形品2の材質がポリアクリル系樹脂の場合はポリアクリル系樹脂を用いるとよい。また、成形品2の材質がポリフェニレンオキシド・ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、スチレン共重合体系樹脂、ポリスチレン系ブレンド樹脂の場合は、これらの樹脂と親和性のあるポリアクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂などを使用すればよい。さらに、成形品2の材質がポリプロピレン樹脂の場合は、塩素化ポリオレフィン樹脂、塩素化エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、環化ゴム、クマロンインデン樹脂が使用可能である。接着層の形成方法としては、グラビアコート法、ロールコート法、コンマコート法などのコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法などの印刷法がある。なお、基体シートや絵柄層が成形品2に対して充分接着性を有する場合には、接着層を設けなくてもよい。

【0031】なお、表面保護シート1の構成は、上記した態様に限定されるものではなく、たとえば、成形品2の地模様や透明性を生かし、表面保護処理だけを目的とした表面保護シート1を用いる場合には、絵柄層を省略することができる。

【0032】また、各層間に、アンカー層を設けてもよい。アンカー層は、各層間の密着性を高めたり、薬品から成形品2や絵柄層を保護するための樹脂層であり、たとえば、二液硬化性ウレタン樹脂、メラミン系やエポキシ系などの熱硬化性樹脂、塩化ビニル共重合体樹脂などの熱可塑性樹脂を用いることができる。アンカー層の形成方法としては、グラビアコート法、ロールコート法、コンマコート法などのコート法、グラビア印刷法やスクリーン印刷法などの印刷法がある。

【0033】次に、前記した表面保護シート1を用いて樹脂成形品2表面に耐摩耗性および耐薬品性を付与する方法について説明する(図1参照)。まず、表面保護シートを、接着層側を下にして成形品2表面に配置する。次に、ヒーター3などにより基体シートを加熱して軟化させた後、下方より真空吸引4する。こうすることにより、接着層が成形品2表面に接着される。最後に、活性エネルギー線を照射することにより保護層を完全に架橋硬化させる。なお、下方より真空吸引4するとともに、上方より加圧してもよい。表面保護シート1への加圧は、流体などにより直接、あるいは可撓性シートを介して行なう。

【0034】活性エネルギー線としては、電子線、紫外線、γ線などを挙げることができる。照射条件は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に応じて定められる。

【0035】成形品2としては、材質を限定されることはないが、特に樹脂成形品2、木工製品もしくはこれらの複合製品などを挙げることができる。これらは、透明、半透明、不透明のいずれでもよい。また、成形品2は、着色されていても、着色されていなくてもよい。樹脂としては、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、AN樹脂などの汎用樹脂を挙げることができる。また、ポリフェニレンオキシド・ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、超高分子量ポリエチレン樹脂などの汎用エンジニアリング樹脂やポリスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリイミド樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリアリル系耐熱樹脂などのスーパーエンジニアリング樹脂を使用することもできる。さらに、ガラス繊維や無機フィラーなどの補強材を添加した複合樹脂も使用できる。

【0036】次に、前記した表面保護シート1を用い、射出成形によるインサート成形法を利用して樹脂成形品2表面に耐摩耗性および耐薬品性を付与する方法について説明する(図2参照)。まず、可動型5と固定型6とからなる成形用金型内に、保護層が固定型6に接するように、表面保護シート1を送り込む。この際、枚葉の表面保護シート1を1枚ずつ送り込んでもよいし、長尺の表面保護シート1の必要部分を間欠的に送り込んでもよい。長尺の表面保護シート1を使用する場合、位置決め機構を有する送り装置を使用して、表面保護シート1の絵柄層と成形用金型との見当が一致するようにするとよい。また、表面保護シート1を間欠的に送り込む際に、表面保護シート1の位置をセンサーで検出した後に表面保護シート1を可動型5と固定型6とで固定するようにすれば、常に同じ位置で表面保護シート1を固定することができ、絵柄層の位置ずれが生じないので便利である。成形用金型を閉じた後、可動型5に設けたゲートより熔融樹脂7を金型内に射出充満させ、成形品2を形成すると同時にその面に表面保護シート1を接着させる。樹脂成形品2を冷却した後、成形用金型を開いて樹脂成形品2を取り出す。最後に、活性エネルギー線を照射することにより保護層を完全に架橋硬化させる。

【0037】

【実施例】以下の実施例および比較例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下、部および%は重量基準である。

【0038】実施例1

基体シートとして厚さ125μmのアクリル樹脂フィルムを用い、基体シートの片面に、絵柄層としてアクリル

系インキ、接着層としてアクリル樹脂をグラビア印刷法にて順次印刷形成し、反対面に下記ワニスA 200部（固形分100部）、1,6-ヘキサンジイソシアネート3量体

（商品名コロネートHX、日本ポリウレタン工業株式会社製）5部および光重合開始剤（商品名イルガキュアー184、チバガイギー社製）5部を配合した保護層をグラビア印刷法にて印刷形成した。保護層の厚さは5 μ mとした。80℃で30秒間加熱することにより保護層を半ば架橋硬化させて表面保護シートを得た。

【0039】なお、ワニスAは、以下のようにして得た。まず、攪拌装置、冷却管、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた反応装置に、グリシジルメタアクリレート（以下、GMAという）175部、メチルメタクリレート（以下、MMAという）75部、ラウリルメルカプタン1.3部、酢酸ブチル1000部および2,2'-アゾビスイソブチロニトリル（以下、AIBNという）7.5部を仕込んだ後、窒素気流下に約1時間かけて系内温度が約90℃になるまで昇温し、1時間保温した。次いで、あらかじめGMA 525部、MMA 225部、ラウリルメルカプタン3.7部およびAIBN 22.5部からなる混合液を仕込んだ滴下ロートより、窒素気流下に混合液を約2時間を要して系内に滴下し、3時間同温度に保温後、AIBN 10部を仕込み、1時間保温した。その後、120℃に昇温し、2時間保温した。60℃まで冷却後、窒素導入管を空気導入管につけ替え、アクリル酸（以下、AAという）355部、メトキノン2.0部およびトリフェニルフォスフィン5.4部を仕込み混合した後、空気バブリング下にて、110℃まで昇温した。同温度にて8時間保温後、メトキノン1.4部を仕込み、冷却して、不揮発分が50%となるよう酢酸エチルを加え、ワニスAを得た。ワニスAに含まれるポリマーは、アクリル当量270g/e q、水酸基価204、重量平均分子量18000（GPCによるスチレン換算による）であった。

【0040】この表面保護シートを用いインサート成形法を利用して成形品の表面に接着した後、紫外線を照射した。なお、成形条件は、樹脂温度220℃、金型温度55℃、樹脂圧力約300kg/cm²とした。成形品は、材質をアクリル樹脂とし、縦95mm、横65mm、立ち上がり4.5mm、コーナー部のR2.5mmのトレイ状に成形した。照射条件は、120w/cm、6灯、ランプ高さ10cm、ベルトスピード15m/minとした。

【0041】実施例2

基体シートとして厚さ125 μ mのアクリル樹脂フィルムを用い、基体シートの片面に、絵柄層としてアクリル系インキ、接着層としてアクリル樹脂をグラビア印刷法にて順次印刷形成し、反対面に下記ワニスA 200部（固形分100部）、1,6-ヘキサンジイソシアネート3量体

（商品名コロネートHX、日本ポリウレタン工業株式会社製）10部および光重合開始剤（商品名イルガキュアー184、チバガイギー社製）5部を配合した保護層を

リップコート法にて形成した。保護層の厚さは5 μ mとした。80℃で30秒間加熱することにより保護層を半ば架橋硬化させて表面保護シートを得た。

【0042】この表面保護シートを用いインサート成形法を利用して実施例1と同様に成形品の表面に接着した後、紫外線を照射した。照射条件は、120w/cm、2灯、ランプ高さ10cm、ベルトスピード2.5m/minとした。

【0043】実施例3

10 実施例1のワニスAに代えて、ワニスBを用いた外は実施例1と同様に実施した。ワニスBは、初期仕込みでの単量体使用量をGMA 250部、後仕込みでの単量体使用量をGMA 750部に変え、AAの使用量を507部に変化させた。ワニスBに含まれるポリマーは、アクリル当量214g/e q、水酸基価262、重量平均分子量20000であった。

【0044】比較例A1

20 シリコン系樹脂（東芝シリコン株式会社製「TPR 6701」）を配合した保護層をグラビア印刷法にて形成した後、表面保護シート作製時に加熱により保護層を完全に架橋硬化させたこと、インサート成形後に紫外線を照射しないことの外は実施例1と同様に実施した。

【0045】比較例A2

30 重合性二重結合を有するウレタンアクリレートと反応性希釈剤および光重合開始剤を配合した保護層をグラビア印刷法にて形成した後、表面保護シート作製時に紫外線照射により保護層を完全に架橋硬化させたこと、インサート成形後に紫外線を照射しないことの外は実施例1と同様に実施した。表面保護シート作製時の照射条件は、120w/cm、2灯、ランプ高さ5cm、ベルトスピード20m/minとした。

【0046】比較例A3

40 重合性二重結合を有するウレタンアクリレートと熱可塑性アクリル樹脂および光重合開始剤を配合した保護層をグラビア印刷法にて形成した後、表面保護シート作製時に紫外線を第一段照射して活性エネルギー線硬化性樹脂を半ば架橋硬化させ、インサート成形後に再度、紫外線を第二段照射して活性エネルギー線硬化性樹脂を完全に架橋硬化させる外は実施例1と同様に実施した。表面保護シート作製時の照射条件は、120w/cm、1灯、ランプ高さ10cm、ベルトスピード50m/minとした。

【0047】比較例B

実施例のワニスAやワニスBに代えて、ワニスCを用いた外は実施例1と同様に実施した。ワニスCは、初期仕込みでの単量体使用量を、GMA 125部、MMA 125部、後仕込みでの単量体使用量をGMA 375部、MMA 375部に変え、AAの使用量を254部に変化させた。ワニスCに含まれるポリマーは、アクリル当量355g/e q、水酸基価158、重量平均分子量17000であった。

50 【0048】上記の実施例1～3および比較例A1～

3、比較例Bについて、それぞれクラックの有無、耐薬品性、耐磨耗性の性能評価を行なった(表1)。クラックの有無は、成形品曲面の状態を観察し、目視判定により、○発生なし、△やや発生、×かなり発生のいずれかで評価した。耐薬品性は、ガーゼにメタノールを含浸させ、50往復擦った後の表面の状態を観察し、目視判定により、◎全く発生なし、○ほとんど発生なし、△やや発生、×かなり発生のいずれかで評価した。耐磨耗性 *

*は、1cm角の#000スチールウールに荷重(100g、300g)をかけ、可動距離2cm、2往復/秒で、200往復後の表面の傷つき程度を観察し、目視判定により、◎極めて良好、○良好、△やや不良、×不良のいずれかで評価した。

【0049】

【表1】

	クラック	耐薬品性	耐磨耗性	
			100g	300g
実施例1	○	◎	◎	○
実施例2	○	◎	◎	○
実施例3	○	◎	◎	◎
比較例A1	△	△	△	×
比較例A2	×	○	○	○
比較例A3	○	△	△	×
比較例B	○	○	×	×

【0050】表1の評価結果から、次のことが明らかである。最外層にアクリル当量100~300g/e q、水酸基価20~500、重量平均分子量5000~50000のポリマーと多官能イソシアネートとを有効成分として含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱架橋反応生成物からなる保護層を有する実施例1~3は、耐磨耗性および耐薬品性に優れ、成形品曲面においてクラックが発生していない。これに対して、比較例A1はクラック、耐磨耗性、耐薬品性のいずれも満足すべき結果が得られず、比較例A2は耐磨耗性、耐薬品性で優れていてもクラックが多く発生し、比較例A3はクラックが発生しないが耐磨耗性、耐薬品性で劣るものであった。また、実施例1~3と同じく活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱架橋反応生成物からなる保護層を有する比較例Bも、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に含有されるポリマーのアクリル当量が特定範囲を超えているため、耐磨耗性が劣っている。

【0051】

【発明の効果】本発明の耐磨耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造方法は、使用する表面保護シートの保護

層が、(メタ)アクリル当量100~300g/e q、水酸基価20~500、重量平均分子量5000~50000のポリマーと多官能イソシアネートとを有効成分として含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱架橋反応生成物からなり、成形品の表面に形成されたこの保護層が活性エネルギー線照射により架橋硬化されるので、耐磨耗性および耐薬品性に優れた成形品を得ることができ、かつ成形品曲面においてクラックを発生させない。また、表面保護シート作製時に加熱により保護層を半ば架橋硬化させるため、活性エネルギー線照射に際し巨大な活性エネルギー線照射装置が不要であり、低コストで済む。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る耐磨耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造工程の一実施例を示す模式図である。

【図2】本発明に係る耐磨耗性および耐薬品性に優れた成形品の製造工程の他の実施例を示す模式図である。

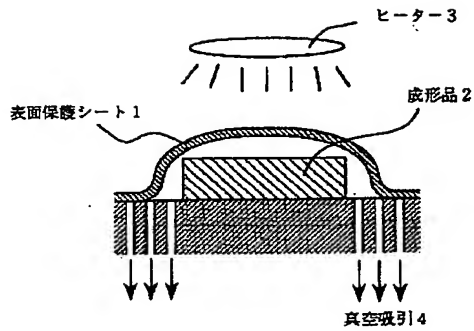
【符号の説明】

- 1 表面保護シート
- 2 成形品
- 3 ヒーター

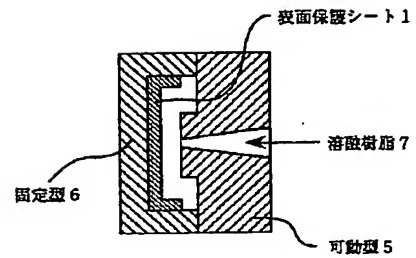
- 4 真空吸引
5 可動型

- * 6 固定型
* 7 溶融樹脂

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C 0 8 J 7/04

// B 2 9 K 33:04

B 2 9 L 9:00

識別記号

片内整理番号

F I

C 0 8 J 7/04

技術表示箇所

L

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.